

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-106974

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 D 11/00
11/02

識別記号

P S Z
P T F

庁内整理番号

7038-4J
7038-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)5月7日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 記録液及びこれを用いたインクジェット記録方法

⑯ 特 願 平1-243767

⑰ 出 願 平1(1989)9月19日

⑱ 発 明 者	栄 田 毅	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	城 田 勝 浩	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	山 本 真 由 美	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	山 本 高 夫	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑳ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉑ 代 理 人	弁理士 丸島 儀一	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

記録液及びこれを用いたインクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 記録剤として水溶性染料を含む記録液において、前記水溶性染料に含まれる、2-プロパノール可溶分量が200ppm以下である染料を使用することを特徴とする記録液。
- (2) 前記水溶性染料が直接染料である請求項(1)に記載の記録液。
- (3) 前記直接染料がC. 1. ダイレクトブラック17、19、22、32、51、154、168からなる群から選択された染料である請求項(2)に記載の記録液。
- (4) 2-プロパノール可溶分量が200ppm以下である水溶性染料を含む記録液に熱エネルギーを付与することによりオリフィスから液滴として吐出させて記録を行なうことを特徴とするインクジェット記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱安定性のすぐれた記録液、とりわけ、熱エネルギーによってオリフィスから液滴を吐出させ記録を行うインクジェット記録方法及びこれに好適な記録液(以下インクと呼ぶ)に関する。

(従来の技術)

一般にフェルトペン、万年筆等の筆記具に使用されるインクとしては各種の染料、顔料を水またはその他の有機溶剤からなる液媒体中に溶解あるいは分散させたものが知られている。また、ピエゾ振動子による振動あるいは高電圧印加による静電吸引または熱エネルギー等により記録ヘッド内のインクを吐出オリフィスから吐出させて記録を行ういわゆるインクジェット記録方式においても上記のようなインクが使用されることが知られている。

筆記用具またはインクジェット記録用インクの一般的な基本構成の例とし、水溶性染料、該染料

特開平3-106974(2)

の溶媒である水、および乾燥防止剤であるグリコール類の三者を主成分としてなるものをあげることができる。水溶性染料としては直接染料が記録した時の堅牢性や色調の点ですぐれているため好んで用いられる。しかしこれらの染料には多くの場合、染料合成原料であるアミン類、フェノール類その他の有機不純物や、染料合成時に副生したり塩析剤、希釈剤あるいは均染剤として添加される塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム等の無機塩類が混入しているものである。

(発明が解決しようとしている問題点)

従来、かような不純物を含有した染料を用いてインクを調製すると下記の様な不具合がしばしば発生していた。すなわち、かような不純物の多くは、インク中の染料溶解安定性を低下させて染料の凝集や沈殿を生じさせ、筆記具の毛管やインクジェット装置のオリフィスを目づまりさせる原因になっていた。また、本発明者の知見によれば、とりわけ有機不純物はインクの熱安定性(高温下における溶解安定性)を低下させるものであつた。

さらに、本発明は長期または短期における熱的な溶解安定性に優れたインクを提供することを他の目的とする。

さらに、本発明は長期のインク吐出中にも安定な記録を可能するインクを提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、染料中の有機不純物、特に染料を2-プロパノール処理した時に抽出される2-プロパノール可溶分の量を一定値以下にコントロールすることによって上記の目的を達成しうることを見出し、本発明をなすに至った。

即ち本発明は、記録剤として水溶性染料を含む記録液において、前記水溶性染料に含まれる、2-プロパノール可溶分量が200ppm以下である染料を使用することを特徴とする記録液である。

又、本発明は、2-プロパノール可溶分量が200ppm以下である水溶性染料を含む記録液に熱エネルギーを付与することによりオリフィス

た。つまり従来のインクではインクジェット記録方式の中でも、たとえば特開昭54-51837号公報や、ドイツ公報(DOLS)第2843084号公報に記載してある熱エネルギーによりインク滴を発生させる方式においては、インクが加熱されるのでインクジェットヘッド内の熱作用部表面にインク中から不溶物が沈積してヘッドのインク吐出機能が損なわれることが多かった。

また、有機不純物を含むインクはオリフィス開口部に接触しているうちにその表面の性質を変化させ、その結果インクの吐出方向が乱れたり吐出が停止したりするなど、吐出安定性を悪化させることがあった。

本発明は上記の問題点を解決するためになされたものであって、とりわけ熱エネルギーによるインクジェット記録法に適用される記録ヘッドの使用壽命を著しく延ばし、しかも信頼性を高め、故障率をはるかに低くしうるインク及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することを目的とするものである。

から液滴として吐出させて記録を行なうことを特徴とするインクジェット記録方法である。

(作用)

本発明のインクを、熱エネルギーを与えてオリフィスからインク滴を飛翔させて記録を行う記録方式に使用すれば、記録ヘッド内の熱作用部表面に不溶物が沈積したり、オリフィス開口部周辺の性質を変化させたりすることなく、長時間安定した記録を行うことができる。

本発明において、染料中の2-プロパノール可溶分を200ppm以下の量にするためには、染料の濃厚水溶液を多量の2-プロパノール中に攪拌しつつ注下するか、染料の微細粉末を2-プロパノールとともに攪拌したのち、濾過等によって染料を分離する。これらの操作は室温または加温下で行なわれ、必要に応じて2回以上くりかえされる。

本発明に用いられる水溶性染料としては、画像の堅牢性の点から直接染料が好ましく、その中でもC. I. ダイレクトブラック17、19、

特開平3-106974 (3)

22, 32, 51, 154, 168 が特に好ましい。

本発明のインクは水を主な液媒体成分とするが、水と水溶性の有機溶剤との混合物が好ましく使用される。

水溶性の有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6ヘキサントリオール、テオシグリコール、ヘキシレ

ングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルは好ましいものである。

インク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインク全重量に対して重量%で10~70%の範囲とされる。この時の水の含有量は、上記溶剤成分の種類、その組成或いは所望されるインクの特性に依存して広い範囲で決定されるが、インク全重量に対して一般に重量%で20~70%の範囲内とされる。

以上の組成成分の他に、従来から知られている各種添加剤を更に添加含有せしめても良い。

例えば、ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤；カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤；緩衝液によるpH調整剤等を挙げることができる。

この様にして調整される本発明のインクは、熱的な安定性に加えて、記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性、長時間の記録休止後の吐出安定性）保存安定性、被記録材への定着性、或いは記録画像の耐光性、耐候性、耐水性等いずれもバランスのとれた優れたものである。

以下、実施例に従って本発明を具体的に説明すると共に、その効果に就いて例証する。

実施例1

アルミナ基板上にSiO₂層（下部層）をスパッタリングにより5μm厚に形成、続いて発熱

抵抗層としてHfB₂を1000Å厚に、アルミニウムを電極として3000Å厚に積層した後、選択エッチングによって50μm×200μmの発熱抵抗体パターンを形成した。次にSiO₂層をスパッタリングにより1μm厚に保護層（上部層）として積層して基板上に電気・熱変換体を形成した後、幅50μm×深さ50μmの溝を刻んだガラス板を溝と発熱抵抗体が合致するように接合した。引続いて発熱抵抗体の先端とオリフィスの距離が250μmになるようオリフィス端面を研磨して記録ヘッドを作成した。

表1に示す染料をそれぞれ水に溶解して10%溶液とし、限外濾過装置を用いて脱塩し、染料中に含まれる無機塩の合計量が0.5%以下（染料粉末に対して）になるようにした。この水溶液を乾固して微粉末としたのち、重量比で20倍の2-プロパノールを加えて30分間連続加熱後濾過して染料と抽出液を分離した。この抽出液を分析して染料に対する2-プロパノール可溶分の量を求めた結果を表1に示す。さらに、上記処理済

特開平3-106974(4)

中の2-プロパノール可溶分量の分析結果を同表に示す。

表 1 染料中の2-プロパノール可溶分量
(ppm)

染料	未処理 染料中	処理済 染料中
C.I.ダイレクトブラック 17	2200	110
C.I.ダイレクトブラック 19	1600	90
C.I.ダイレクトブラック 22	3600	180
C.I.ダイレクトブラック 32	1300	120
C.I.ダイレクトブラック 51	1700	80
C.I.ダイレクトブラック 154	4100	140
C.I.ダイレクトブラック 168	3200	170

このようにして得た染料を用いて下記の組成のインクをそれぞれ作成し、

染料	3重量%
ジエチレングリコール	30重量%
純水	67重量%

(発明の効果)

以上説明したように、染料中の2-プロパノールに可溶な有機不純物を減らすと、これを用いて作成したインクは、熱エネルギーによってインク滴を吐出して記録を行うインクジェット方式において長時間安定して記録を行うことができ、記録ヘッドの使用寿命を著しく延ばすことができる。

孔径0.45ミクロンのメンブランフィルターでろ過したのち、前述の記録ヘッドを用いて連続吐出試験を行い(周波数2kHz、電圧25V、パルス巾10μsec)、ヒータ上のごげまたはオリフィス面の濡れによって吐出の停止が起こるまでの時間を調べた。結果を表2に示す。

比較例1

上記実施例において染料の2-プロパノールによる処理を省略した以外はまったく同様にしてインクを作成し、連続吐出試験をおこなった。結果を表2に示す。

表2. 吐出停止までの時間

インク 番号	染料	実施例	比較例
1	C.I.ダイレクトブラック 17	300 時間以上	21時間
2	C.I.ダイレクトブラック 19	300 時間以上	24時間
3	C.I.ダイレクトブラック 22	300 時間以上	12時間
4	C.I.ダイレクトブラック 32	300 時間以上	15時間
5	C.I.ダイレクトブラック 51	300 時間以上	30時間
6	C.I.ダイレクトブラック 154	300 時間以上	20時間
7	C.I.ダイレクトブラック 168	300 時間以上	18時間

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 儀 一

西 山 憲 三

